PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

WO 96/04123 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: (51) Internationale Patentklassifikation 6: A1 B29C 59/00, C09K 3/18 (43) Internationales 15. Februar 1996 (15.02.96) Veröffentlichungsdatum:

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP95/02934

(22) Internationales Anmeldedatum:

25. Juli 1995 (25.07.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 26 962.5

29. Juli 1994 (29.07.94)

Wilhelm (71)(72) Anmelder und Erfinder: BARTHLOTT. [DE/DE]; Meckenheimer Allee 170, D-53115 Bonn (DE).

(74) Anwälte: WERNER, Hans-Karsten usw.; Deichmannhaus am Hauptbahnhof, D-50667 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UG, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, MW, SD, SZ, UG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: SELF-CLEANING SURFACES OF OBJECTS AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) Bezeichnung: SELBSTREINIGENDE OBERFLÄCHEN VON GEGENSTÄNDEN SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DERSELBEN

#### (57) Abstract

The self-cleaning surfaces of objects have an artificial surface structure consisting of elevations and depressions, where the distance between the elevations ranges from 5 to 200 µm and the height of the elevations ranges from 5 to 100 µm, at least the elevations are made of hydrophobic polymers or materials made durably hydrophobic, and the elevations cannot be taken off by water or by water with

#### (57) Zusammenfassung

Die selbstreinigenden Oberflächen von Gegenständen weisen eine kunstliche Oberflächenstruktur aus Erhebungen und Vertiefungen auf, wobei der Abstand zwischen den Erhebungen im Bereich von 5 bis 200 μm und die Höhe der Erhebungen im Bereich von 5 bis 100 μm liegen und mindestens die Erhebungen aus hydrophoben Polymeren oder haltbar hydrophobierten Materialien bestehen und die Erhebungen nicht durch Wasser oder durch Wasser mit Detergenzien ablösbar sind.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Osterreich	GA	Gabon	MIR	Mauretanien
AU	Australies	· GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungam	NZ	Neusceland
BJ	Benin	IR	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumanien
ÇA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
ĊŦ.	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
cc	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ.	Kesachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	ū	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
	Tachechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CS		LV	Lettland	ŢĴ	Tadschikistan
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DE	Deutschland			UA	Vicaine
DK	Dinemark	MD	Republik Moldan	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MG	Madagaskar		
FI	Fingland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

WO 96/04123 PCT/EP95/02934

### Selbstreinigende Oberflächen von Gegenständen sowie Verfahren zur Herstellung derselben

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind selbstreinigende Oberflächen von Gegenständen und Verfahren zur Herstellung derselben, wobei die Selbstreinigung vorzugsweise dadurch erfolgt, daß die Oberflächen von Zeit zu Zeit Regen oder bewegtem Wasser ausgesetzt sind.

Die Reinigung der Oberflächen von Gegenständen hat erhebliche technische und wirtschaftliche Bedeutung, und zwar teilweise aus optischen und ästhetischen Gründen und teilweise aus technischen Gründen, insbesondere wenn es sich um lichtdurchlässige Oberflächen handelt, die zur Erhaltung ihrer Funktion von Zeit zu Zeit gereinigt werden müssen.

Es hat nicht an Versuchen gemangelt, technische Oberflächen zu schaffen, die schmutzabweisend und/oder selbstreinigend sind durch Regen oder bewegtes Wasser. Der Erfolg dieser Bemühungen ist aber relativ gering geblieben, da die Eigenschaften dieser Oberflächen nur relativ kurze Zeit erhalten bleiben. So haben die Hersteller von Polymerfolien oder Polymerplatten versucht, dieses Problem zu lösen, indem sie möglichst glatte Oberflächen erzeugen und diese Oberflächen entweder extrem hydrophob oder extrem hydrophil gemacht haben. Beispiele hierfür sind Oberflächen aus dem extrem hydrophoben Teflon oder die extrem hydrophilen "No-drop-Beschichtungen", auf denen Wasser und Schmutz tropfenfrei ablaufen kann.

Die CH-PS-26 82 58 beschreibt wasserabstoßende Oberflächen, die mit Wasser einen Kontaktwinkel über 120° aufweisen. Sie werden Gewonnen durch Aufbringen von Pulvern wie Kaolin, Talkum, Ton oder Silikagel auf einer Unterlage, wobei das Pulver zuvor hydrophobiert wird durch organische Siliciumverbindungen. Die Aufbringung erfolgt zusammen mit härtbaren Harzen oder aus Lösungen mit organischen Lösungsmitteln. Dauerhaft hydrophobe Oberflächen sind so nicht herstellbar. Es finden sich auch keine Hinweise auf die Korngrößen oder Korngrößenverteilung der Pulver. Die Eigenschaften der so erhaltenen Oberflächen werden mit denen der Blätter der Kapuzinerkresse verglichen. Bei diesem Vergleich ist zu beachten, daß es dabei weder bekannt war noch technisch analysierbar war, worauf die Eigenschaften der Blattoberfläche von Kapuzinerkresse beruhen. Jetzt durchgeführte Untersuchungen haben ergeben, daß die Kapuzinerkresse eine extrem feine Ultrastruktur aufweist mit Strukturelementen kleiner als 2  $\mu m$ . Derartige Oberflächenstrukturen sind künstlich kaum herstellbar und darüber hinaus mechanisch extrem empfindlich. Die Kapuzinerkresse ist somit ein denkbar ungeeignetes Modell. Derartige Strukturen sind deshalb auch nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die DE-PS-10 23 217 beschreibt eine Form zum Herstellen von Formkörpern mit rauher Oberfläche. Die Form soll zur Herstellung von Formteilen aus Kautschuk oder Kunststoff mit rauher Oberfläche dienen. Dazu werden die Wandungen der Form überzogen mit grobem Korundpulver und einem Einbrennlack. Die Formen erzeugen Produkte mit gelegentlichen Vertiefungen und daher verbesserten Hafteigenschaften. Es wird sogar die übliche Vulkanisationshaut vermieden. Die so erhaltenen Oberflächen sind beispielsweise gut beschriftbar. Die Produkte sind somit sicherlich nicht mit bewegtem Wasser selbstreinigend.

Die JP-A-3-174279 (Abstract) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von matten, dekorativen Oberflächen auf Bögen oder Folien. Sie werden hergestellt durch Lacke, die mittels ionisierender Strahlen angehärtet und in welche in nicht spezifizierter

- 3 -

Weise nicht näher spezifizierte Muster aufgeprägt werden. Sie werden dann durch weitere Bestrahlung völlig ausgehärtet.

Langjährige Untersuchungen des Anmelders haben ergeben, daß Oberflächen gewisser Pflanzen in der Lage sind, sich durch Regen oder bewegtes Wasser zu reinigen und daß auf derartigen Oberflächen auch keine festen Schmutzpartikel nachhaltig abgelagert werden können. Diese schmutzabweisenden Eigenschaften sind lange Zeit zurückgeführt worden auf verschiedenartige Wachsschichten auf der pflanzlichen Oberfläche. Genauere Untersuchungen haben aber inzwischen ergeben, daß die Fähigkeit zur Selbstreinigung der pflanzlichen Oberflächen weniger von der Art des Wachses als von der Oberflächenstruktur dieser Wachse abhängt. Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß die Fähigkeit zur Selbstreinigung in vielen Fällen zerstört werden kann durch den Einsatz von Detergenzien im Wasser, da dies zur Veränderung der Wachspartikel führt.

Die weiteren eingehenden Untersuchungen des Anmelders haben jetzt zu dem überraschenden Ergebnis geführt, daß es technisch möglich ist, die Oberflächen von Gegenständen künstlich selbstreinigend zu machen, indem man sie künstlich mit einer Oberflächenstruktur aus Erhebungen und Vertiefungen versieht, wobei darauf zu achten ist, daß der Abstand zwischen den Erhebungen der Oberflächenstruktur im Bereich von 5 bis 200  $\mu$ m, vorzugsweise 10 bis 100  $\mu$ m und die Höhe der Erhebungen im Bereich von 5 bis 100  $\mu$ m, vorzugsweise 10 bis 50  $\mu$ m liegen, und wobei darauf zu achten ist, daß diese Erhebungen aus hydrophoben Polymeren oder haltbar hydrophobierten Materialien bestehen und darauf geachtet wird, daß die Erhebungen nicht durch Wasser oder durch Wasser mit Detergenzien ablösbar sind.

Derartige selbstreinigende Oberflächen lassen sich herstellen entweder dadurch, daß die Oberflächenstrukturen bereits bei der Herstellung aus hydrophoben Polymeren geschaffen werden oder erst nachträglich geschaffen werden, und zwar entweder durch nachträgliches Prägen oder Ätzen oder durch Aufkleben eines

WO 96/04123 PCT/EP95/02934

- 4 -

Pulvers aus den hydrophoben Polymeren. Schließlich ist es möglich, derartige selbstreinigende Oberflächen von Gegenständen zu schaffen durch nachträgliches haltbares Hydrophobieren von zuvor hergestellten Oberflächen mit den gewünschten Strukturen. Eine Möglichkeit zum nachträglichen haltbaren Hydrophobieren ist die nachträgliche Silanisierung von zuvor hergestellten Oberflächen mit den gewünschen Strukturen. Eine Silanisierung kann auf allen Materialien erfolgen, die von Natur aus hydrophil sind, aber in der Lage sind, mit den reaktiven Gruppen der Silane zu reagieren, so daß letztendlich die Oberfläche aus den hydrophoben Resten der Silane besteht.

Technisch besonders bedeutungsvoll sind selbstreinigende Oberflächen von Gegenständen, die lichtdurchlässig sind und die aus optischen, ästhetischen oder technischen Gründen diese Lichtdurchlässigkeit für lange Zeit behalten sollen. Insbesondere handelt es sich dabei um lichtdurchlässige Verglasungen von Gebäuden, Fahrzeugen, Sonnenkollektoren etc.. Von wirtschaftlicher und technischer Bedeutung ist aber auch die Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen bei Hausfassaden, Dächern, Denkmälern und Zelten sowie bei Innenbeschichtungen von Silos, Tanks oder Rohrleitungen, die entweder wässrige Lösungen enthalten oder leicht durch bewegtes Wasser rückstandsfrei gereinigt werden können. Von Interesse sind auch die Außenbeschichtungen von Fahrzeugen wie Autos, Zügen oder Flugzeugen. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß diese Oberflächen dann bei der Reinigung mit bewegtem Wasser keinen starken mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt werden dürfen, da dies zu einem Einebnen oder Polieren der Oberflächenstrukturen führt, so daß diese glänzend werden, aber ihre Fähigkeit zur Selbstreinigung verlieren.

Um die gewünschten Oberflächenstrukturen bereits bei der Herstellung aus hydrophoben Polymeren zu schaffen, können die Gegenstände von vornherein in Formen hergestellt werden, die das Negativ der gewünschten Oberflächenstruktur aufweisen. Weiterhin ist es möglich, die hydrophoben Polymeren in Form von Lösungen und/oder Dispersionen aufzutragen, die beim Antrocknen

und Abbinden zu den gewünschten Oberflächenstrukturen führen.
Derartige Strukturen entstehen beispielsweise aus selbstorganisierenden Polymeren oder unter Bedingungen, wie sie von der
Herstellung von Mattlackoberflächen prinzipiell bekannt sind.

Sofern es nicht möglich oder nicht erwünscht ist, die gewünschten Oberflächenstrukturen von vornherein zu schaffen, kann dies auch nachträglich geschehen, und zwar beispielsweise durch nachträgliches Prägen oder Ätzen. Das Prägen kann beispielsweise durch geheizte oder heizbare Prägestempel erfolgen. Das Ätzen kann erfolgen mit den bekannten Mitteln der chemischen Ätzung oder durch physikalische Methoden wie der Ionenätzung mit Sauerstoff oder anderen Bestrahlungen, die zu einer Aufrauhung der Oberfläche und einer damit erfindungsgemäß brauchbaren Oberflächenstruktur führen.

Weiterhin hat sich gezeigt, daß es auch möglich ist, die gewünschte Oberflächenstruktur zu erhalten durch Aufkleben eines Pulvers aus den hydrophoben Polymeren. Pulver von hydrophoben Polymeren mit der gewünschten Korngröße sind erhältlich. Optimale Ergebnisse werden aber nur erzielt, wenn man Pulver einsetzt mit relativ enger Korngrößenverteilung.

Es war nicht vorherzusehen, daß die erfindungsgemäßen Oberflächenstrukturen mit Erhebungen und Vertiefungen bestehend aus hydrophoben Polymeren oder entsprechend nachträglich haltbar hydrophobierte Oberflächenstrukturen in der Lage sind, durch Regen oder bewegtes Wasser rückstandslos gereinigt zu werden. Insbesondere war zu befürchten, daß feste Partikel, die kleiner sind als die Abstände zwischen den Erhebungen, zu einer Belegung der Zwischenräume führen würden und damit die gewünschten selbstreinigenden Eigenschaften vermindert würden. Hier hat sich erwiesen, daß der Selbstreinigungseffekt auch bei Verschmutzung mit so extrem feinen Partikeln, die sich zwischen die Zwischenräume der Oberflächenskulpturen einlagern, perfekt funktioniert: auftreffende Wassertropfen (z.B. Regen) werden im Moment des Auftreffens durch ihre kinetische Energie kurzfristig zwischen

WO 96/04123 PCT/EP95/02934

- 6 -

die Mikroskulpturen gepresst, und dort festsitzender Schmutz wird herausgerissen und folgend mit dem abrollenden Tropfen abgewaschen.

Weiterhin hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen selbstreinigenden Oberflächen durchaus auch mit Wasser mit Detergenzien in Berührung kommen dürfen. Die selbstreinigende Eigenschaft der Oberflächen geht dabei zunächst verloren, wird aber wiedergewonnen, sobald die Detergenzien durch anschließendes Beregnen oder Spülen mit reinem Wasser wieder entfernt sind. Im Gegensatz zu den selbstreinigenden pflanzlichen Oberflächen können somit die Detergenzien keinen nachhaltigen Schaden anrichten. Die selbstreinigende Eigenschaft der Oberflächen kann somit nur durch mechanische Zerstörung der Oberflächenstrukturen zerstört werden. Erfindungsgemäß ist es aber auch dann möglich, die selbstreinigende Wirkung zumindest in gewissem Umfang wieder herzustellen, indem ein geeignetes Pulver aus hydrophoben Polymeren aufgeklebt wird. Die Wasserabstoßung beruht offensichtlich darauf, daß Wassertropfen nur auf den Spitzen der Erhebungen aufliegen und so nur eine äußerst geringe Kontaktfläche mit der Oberfläche besitzen. Zwischen den Wassertropfen und der Oberfläche der Vertiefungen ist jedoch relativ viel Luft eingeschlossen, so daß die Grenzfläche silbrig glänzend erscheint. Da Luft für Wasser ein sehr hydrophober Stoff ist, nimmt der Tropfen die geringstmögliche Oberfläche ein, d.h. er kugelt sich ab und rollt so bei geringster Erschütterung von der Oberfläche ab. In ähnlicher Weise wird auch die Adhäsion von festen Partikeln an der Oberfläche verringert. Unabhängig von ihrer chemischen Natur zeigen sie eine mehr oder weniger große Affinität zu Wassertropfen, so daß sie mit abrollenden Tropfen von der Oberfläche entfernt werden.

Optimale Ergebnisse werden dann erzielt, wenn die Erhebungen der Oberflächenstrukturen dicht genug beisammenstehen, um eine Berührung der zwischen den Erhebungen liegenden Vertiefungen oder Absenkungen durch Wassertropfen zu vermeiden. Liegen die Erhebungen der Oberflächenstrukturen zu eng beieinander oder

sind die Vertiefungen nicht tief genug, wirken sie wieder wie eine geschlossene Oberfläche und können dadurch besser benetzt werden. Es sollte daher angestrebt werden, daß mit zunehmendem Abstand der Erhebungen auch die Höhe der Erhebungen vom Untergrund zunehmen sollte. Die bisherigen Messungen haben ergeben, daß innerhalb der beanspruchten Grenzen für den Abstand und die Höhe der Erhebungen gute Ergebnisse erzielt werden. Optimale Ergebnisse liefern Oberflächen mit Erhebungen, die 10 bis 50  $\mu \rm m$  aufweisen und bei denen der Abstand zwischen den Erhebungen 10 bis 100  $\mu \rm m$  beträgt. Derartige Oberflächenstrukturen lassen sich jedenfalls überall dort verwenden, wo eine Selbstreinigung durch bewegtes Wasser wie Regen ohne Detergenzien erwünscht ist.

In den nachfolgenden Beispielen sind bevorzugte Ausführungsformen im Labormaßstab beschrieben. Im großtechnischen Maßstab können aber prinzipiell ähnliche Methoden zur Anwendung kommen - auch solche die schon für andere Zwecke und mit anderen Dimensionen zur Veränderung und Gestaltung von Oberflächen zur Anwendung gekommen sind, ohne daß dabei die erfindungsgemäßen Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften entstanden sind.

#### Beispiel 1

Eine glatte Oberfläche aus Kunststoff wie Resopal oder Polyethylen wird gleichmäßig dünn mit einem Klebstoff wie UHU PLUS® bestrichen und anschließend mit einem Teflonpulver wie Hostaflon® TF 9205 (mittlere Teilchengröße 7  $\mu$ m) beschichtet. Nach dem Aushärten entsteht eine Oberfläche, von der abgelagerte Partikel wie Ruß und Farbpulver mit Wasser abgespült werden können.

#### Beispiel 2

Ein glattes hydrophobes Material wie PTFE wird erhitzt bis es plastisch verformbar ist. Es wird jetzt ein Highmeshsieb aus dem Offsetdruck auf die Oberfläche gedrückt und wieder entfernt.

\_ 8 -

Nach dem Abkühlen ist eine Oberfläche entstanden mit regelmäßig angeordneten Erhebungen und Vertiefungen vergleichbarer Höhe. Durch Verwendung verschiedener Siebe unterschiedlicher Maschenweite und Dicke des Siebes können die Dimensionen verändert und optimal eingestellt werden. Die Eigenschaften der so erhaltenen Oberflächen sind dann optimal, wenn die Erhebungen abgerundete Spitzen aufweisen. Diese Oberflächenstrukturen sind selbstverständlich auch durch beheizte Prägestücke oder Walzen herstellbar. Entsprechende Folien können auf einen anderen glatten Untergrund aufgeklebt werden.

#### <u>Patentansprüche</u>

- Selbstreinigende Oberflächen von Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine künstliche Oberflächenstruktur aus Erhebungen und Vertiefungen aufweisen, wobei der Abstand zwischen den Erhebungen im Bereich von 5 bis 200 μm und die Höhe der Erhebungen im Bereich von 5 bis 100 μm liegen und mindestens die Erhebungen aus hydrophoben Polymeren oder haltbar hydrophobierten Materialien bestehen und die Erhebungen nicht durch Wasser oder durch Wasser mit Detergenzien ablösbar sind.
- 2. Selbstreinigende Oberflächen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenstände lichtdurchlässig sind.
- 3. Selbstreinigende Oberflächen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen der Gegenstände von Zeit zu Zeit Regen oder bewegtem Wasser ausgesetzt sind.
- 4. Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß entweder die Oberflächenstrukturen bereits bei der Herstellung aus hydrophoben Polymeren geschaffen oder nachträglich geschaffen werden, und zwar entweder durch nachträgliches Prägen oder Ätzen oder durch Aufkleben eines Pulvers aus den hydrophoben Polymeren oder durch nachträgliches haltbares Hydrophobieren zuvor hergestellter Oberflächen mit den gewünschten Strukturen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int onal Application No PCT/EP 95/02934

A. CLASSI	FICATION OF SUBJECT MATTER			
IPC 6	B29C59/00 C09K3/18			
	•	•		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classification	esification and IPC		
D EIEI DS	SEARCHED			
	ocumentation searched (classification system followed by classification system followed by classific	cation symbous)		
IPC 6	BZ9C CUSK			
	tion searched other than minimum documentation to the extent th	at such documents are included in the fields se	arched	
Documentat	hon searched other than minimum documentation to the taken in			
Etamoria d	lats base consulted during the international search (name of data	base and, where practical, search terms used)		
Electrome				
C DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of th	e relevant passages	Relevant to claim No.	
x	US,A,3 354 022 (DETTRE ET AL.)	21 November	1-4	
	1967		•	
	see column 14, line 22 - line 3	i/; claims		
	1,2,6; example 9		+	
x	DATABASE WPI		1-4	
	Section Ch, Week 8739	ion CP:		
	Derwent Publications Ltd., Lond Class A82, AN 87-274411	ion, GB,		
	& JP,A,62 191 447 ( STANLEY ELE	C KK) , 21		
1	August 1987			
Ì	see abstract			
١.	WD,A,89 00592 (BRUNSWICK CORP)	26 January	1-4	
^	1989			
	see claim 1			
			ļ	
		Y Patent family members are histed	in annex.	
Fw	ther documents are listed in the continuation of box C.	<u> </u>		
* Special c	ategories of cited documents:	"I" later document published after the in or priority date and not in conflict w		
.V. qocm	ment defining the general state of the art which is not	cited to understand the principle or invention	theory underlying the	
considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international		and a of manipular milevence th	e claimed invention	
filing date		cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
which	h is cited to establish the publication take of allocation on or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the		
.O. qocm	ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or	document is combined with one or i	ous to a person skilled	
.b. qocar	ment published prior to the international filing date but	in the art.  *&* document member of the same pate	nt family	
	than the priority date claimed seasonal completion of the international search	Date of mailing of the international		
Date of th	C SCHOOL COMPLETION OF THE HERMAN SHOPE SH	21.11.1995		
	10 November 1995			
		Authorized officer		
Manue and	I mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2  European Patent Discoult.			
	NL - 2280 HV Rijawijk Td. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Attalla, G		

1

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Ins onal Application No PCT/EP 95/02934

Ratent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-3354022	21-11-67	NONE		
WO-A-8900592	26-01-89	US-A- AU-B- CA-A- DE-D- DE-T- EP-A- JP-T-	4855162 1294288 1292647 3888686 3888686 0368846 3501131	08-08-89 13-02-89 03-12-91 28-04-94 13-10-94 23-05-90 14-03-91

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int onates Attenzeichen
PCT/EP 95/02934

A. KLAS!	PIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES B29C59/00 C09K3/18		
			• .
Nach der i	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kl	assifikation und der IPK	
B. RECH	ERCHIERTE GEBIETE	nte l	
Recherchie IPK 6	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo B29C C09K	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	·
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiete	: fallen
Während d	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
C 475%	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*		e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,3 354 022 (DETTRE ET AL.) 21 1967	.November	1-4
	siehe Spalte 14, Zeile 22 - Zeile	37;	
}	Ansprüche 1,2,6; Beispiel 9	•	
X	DATABASE WPI	*	1-4
	Section Ch, Week 8739	CP.	
	Derwent Publications Ltd., London Class A82, AN 87-274411		
	& JP, A, 62 191 447 ( STANLEY ELEC	KK),	•
	21.August 1987		
	siehe Zusammenfassung		
A	WO,A,89 00592 (BRUNSWICK CORP) 26 Januar 1989		1-4
	siehe Anspruch 1		•
		•	·
	iture Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
	e serangorian von angegennen i - i i i i i i i i i i i i i i i i i	T Spätere Veröffentlichung, die nach der oder dem Prioritätsdatum veröffentlich	
aber	Mentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmeldung nicht kollidiert, sondern n Erfindung zugrundeliegenden Prinzip	oder der ihr zugrundeliegenden
Ann		Theone angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bede kann allein aufgrund dieser Veröffent	uning die beanspruchte Erfindung
	Tentlichung, die gezignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatun einer	erfinderischer Tätigkeit beruhend betr	acmiet weroen
soll c	ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	kenn nicht als auf erlinderischer Tabi	keit berunenn betrachtet it einer oder mehreren anderen
O' Vanid	efthrt)  fentlichung, die sich auf eine mündliche Offenharung,  Berutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	Veröffendichungen dieser Kategorie is diese Verbindung für einen Fachmann	D AGGINGTINE SCOLECUT AND NOT
I°P° Veröf	Tentlichung, die vor dem internationalen Anmeidedatum, aber nach beauspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselb	en Patentiamilie ist
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	cherchenberichts
	10.November 1995	21.11.1995	
Name und	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentarnt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk		
	Td. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Attalla, G	

1

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlitzungen, die zur selben Patentlamilie gehören

Inte onales Aktenozichen
PCT/EP 95/02934

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffendichung 21-11-67	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US-A-3354022		KEINE		
WO-A-8900592	26-01-89	US-A- AU-B- CA-A- DE-D- DE-T- EP-A- JP-T-	4855162 1294288 1292647 3888686 3888686 0368846 3501131	08-08-89 13-02-89 03-12-91 28-04-94 13-10-94 23-05-90 14-03-91

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
D

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.